

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-219073

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl.

B01J 35/02  
B01J 23/42  
B01J 23/46  
B01J 32/00  
C01B 3/04  
C01B 13/02

(21)Application number : 2000-032846

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 10.02.2000

(72)Inventor : OKUNO HARUMI

MIYATA AKIO

NOJIMA HIDEO

## (54) PHOTOOXIDATION CATALYST

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device by which decomposition reaction of water is progressed by light without adding any mechanical energy to produce hydrogen and oxygen effectively.

SOLUTION: This photooxidation catalyst device excellent in functionality is obtained by depositing iridium oxide which acts as a promoter and has hole attracting effect on a particle of titanium oxide and by fixing the iridium oxide- deposited titanium oxide particle formed into a film shape on a substrate by suing a binder. Since an inorganic material such as silica and alumina is used as the binder, the binder is not decomposed nor degraded by a photocatalyst and the oxidation efficiency of water is not deteriorated.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-219073

(P2001-219073A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テームコード* (参考)      |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------|
| B 0 1 J 35/02             | 3 1 1 | B 0 1 J 35/02 | J 4 G 0 4 2       |
| 23/42                     |       | 23/42         | 3 1 1 Z 4 G 0 6 9 |
| 23/46                     |       | 23/46         | M                 |
| 32/00                     |       | 32/00         | M                 |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-32846 (P2000-32846)

(22) 出願日 平成12年2月10日 (2000.2.10)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 奥野 晴美

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 宮田 昭雄

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100102277

弁理士 佐々木 晴康 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光酸化触媒

(57) 【要約】

【課題】 機械的エネルギーを何ら加えることなく、光により水を分解反応を進行させ、水素と酸素を効果的に生成させるデバイスを提供することを目的とする。

【解決手段】 本願発明は、酸化チタン粉末上に酸化イリジウムが担持されることを特徴とするものである。従って、酸化イリジウムが助触媒として作用し、正孔を引き付ける効果を有することとなる。又、酸化イリジウム担持酸化チタン粉末がバインダにより基板上に固定されている為に機能性に優れており、膜状とすることによりデバイスとして用いることも可能となる。又、バインダを酸化シリカ、アルミナ等の無機物とすることにより光触媒により分解されることがなく、水の酸化効率の低下やバインダの劣化がないものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に光触媒薄膜を形成し、その上に助触媒を担持したことを特徴とする光酸化触媒。

【請求項2】 助触媒を担持した光触媒とバインダとを混合した光触媒塗料を基板上に塗布・焼成することにより形成することを特徴とする光酸化触媒。

【請求項3】 上記助触媒を酸化イリジウム又は／且つ上記光触媒を酸化チタン粉末又は／且つ上記バインダを無機物とすることを特徴とする請求項1乃至請求項2記載の光酸化触媒。

【請求項4】 上記塗布方法が、スプレーコーティング、ディップコーティング、刷毛塗り、ロールコーティング、スピンコーティングにより塗布され、上記焼成温度を100℃から400℃とすることを特徴とする請求項2又は請求項3記載の光酸化触媒。

【請求項5】 上記光触媒表面積1cm<sup>2</sup>当たり上記助触媒0.05μmol以上0.1μmol以下担持することを特徴とする請求項1乃至請求項4記載の光酸化触媒。

【請求項6】 上記基板を金属又は半導体であることを特徴とする請求項1乃至請求項5記載の光酸化触媒。

【請求項7】 上記基板と上記光触媒塗料又は上記光触媒薄膜の間に白金膜を形成することを特徴とする請求項1乃至請求項6記載の光酸化触媒。

【請求項8】 上記酸化イリジウムの担持方法に、塩化イリジウムを用いることを特徴とする請求項3乃至請求項7記載の光酸化触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、太陽光を利用する光触媒反応により、水を効率よく分解して水素と酸素を生成させる光酸化触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、化石燃料に代わるエネルギー源として、水素が注目されている。水素は燃やすと水ができるだけで、地球温暖化の原因となる二酸化炭素や有害な窒素酸化物などが排出されないので、将来のクリーンエネルギーとして期待されている。

【0003】ところで、半導体粉末上で、様々な光酸化反応が起こることは古くから知られており、半導体光触媒と呼ばれていたが、半導体光電極で水の光分解の発見、いわゆる本多-藤島効果の発見の発見以来、光から化学エネルギー変換の有力な手段として、粉末状の半導体光触媒による水の分解について、多くの研究がなされてきた。水を太陽光により高い効率で水素と酸素とに分解できれば、これを蓄えておいて、必要なときに反応させて、熱や電気を得ることができる。即ち、太陽エネルギーを化学エネルギーに変換して貯蔵したこととなり、太陽エネルギーの極めて有用な利用手段となり得る。

【0004】半導体による水の光分解のメカニズムにつ

いては以下のことが知られている。一般の光化学反応が反応基質の光励起によって起こるのに対し、光触媒反応では光励起した光触媒が反応基質に作用して反応が起こる。n型半導体を光触媒とした場合には、バンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーの光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に光励起されて、伝導帯には自由電子が、価電子帯には正孔が生成し、これらが、それぞれ還元反応と酸化反応を起こすことができれば、光触媒反応が進行する。この際、電子と正孔とが再結合してしまうと反応は起こらないが、これらを分離する（電荷分離という）メカニズムが半導体表面にはある。

【0005】半導体光触媒によって水の光分解が起こるためには、半導体のエネルギーバンド幅が水の電解電圧（理論値1.23V）より大きくなければならない、更に、伝導帯の電子が水を還元でき、かつ価電子帯の正孔が水を酸化できる能力がなければならない。即ち、伝導帯の下端が水からの水素発生電位よりプラス側に位置していなくてはならない。

【0006】このような条件を満たす半導体としては、例えば二酸化チタンを始め、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸ナトリウム、硫化カドミウム、二酸化ジルコニウムなどが見出されており、そして、これらの半導体に白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの白金族金属を助触媒として、有効であることが知られている。特に、佐山らは、酸化ニッケル、酸化ルテニウム等を担持した酸化ジルコニウムや酸化タングステン半導体からなる光触媒の存在下においては、光を照射した場合の水の分解速度が著しく向上することが報告されている（K. Sayama, H. Arakawa; J. Photochem. and Photobiol. A: Chem., 77, 243 (1994)）。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法は、何れも水素の発生効率が低く、また光触媒が光照射により光溶解し、この溶解を防ぐために、触媒表面を被覆処理すると水素発生機能は全く発現できないこと、及び太陽エネルギーのわずか3%程度を占めるに過ぎない紫外線領域の光しか利用できない等の問題があり、半導体粒子を用いた太陽光による水からの水素構造の実用化の目処は立っていない。

【0008】そこで、本願発明は、触媒の光溶解が起きず、しかも紫外光のみならず、可視や赤外光線も利用でき、連続使用が可能な、いわゆる電荷分離の寿命が長く、且つ水分解の量子効率が高い半導体光触媒を、特に、従来技術とは差別化された担持方法や製造方法により製作された半導体光触媒を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成する為に、本願発明は、酸化チタン粉末上に酸化イリジウム

を担持することを特徴とするものである。従って、酸化イリジウムが助触媒として作用し、正孔を引き付ける。

【0010】又、酸化イリジウム担持酸化チタン粉末をバインダを用いて基板上に固定する為、機能性に優れており、膜状とすることによりデバイスとして用いることも可能となる。

【0011】又、上記バインダを酸化シリカ、アルミナ等の無機物とすることを特徴とするものである。従って、無機物は光触媒により分解されることがない為、酸化効率の低下や上記バインダの劣化が生じることがない。

【0012】又、基板上に酸化チタン薄膜を形成し、更にその上に酸化イリジウムを担持することを特徴とするものである。バインダを用いないで膜を形成する為、光触媒膜の空気中への露出面積が増えると同時に膜の表面にだけに酸化イリジウムを担持する為、電化分離効率が良く、水の分解効率が向上する。ここにおいて、光触媒薄膜の形成方法に、CVD法・ゾルゲル法・スパッタ法等を用いている。粉末においては酸化還元サイトが近く、酸化反応と還元反応の生成物が混合して生成するが、薄膜を用いると別々に生成することができ、生成物、反応中間体が逆反応を起こし易い場合には特に有効となる。

【0013】又、酸化チタンがルチル型であることを特徴とするものである。これにより水の酸化効率が向上する。これはアナターゼ型に比べルチル型の方が結晶性が良く、金属や金属酸化物担持による電荷分離が起こり易いことに起因している。

【0014】又、酸化チタン薄膜形成基板が金属であることを特徴とするものである。これにより水の分解効率が向上する。例えば、Ti金属を基板とすると、正孔が酸化チタン膜表面へ、電子が金属基板側へと移動し易くなり、電荷分離し易くなり水の分解効率が向上する。ここにおいて、基板として、電子をひきつけやすい白金板を用いてもよいが、Ti等の金属基板上に膜を形成した方がコストが安くなる。

【0015】又、酸化イリジウムの担持量は、少なくすると効果が少なく、担持量の増加とともに水の分解効率は向上するが、多すぎても効果が上がらなくて酸化チタンの表面の露出度が減少してしまうので、酸化チタン表面積1cm<sup>2</sup>当たり0.01μmol以上0.2μmol以下の酸化イリジウムを担持するのが良い。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本願発明の実施の形態について説明する。尚、以下の説明では光触媒材を成膜した例について説明しているが、これには限定されず、例えばこの光触媒材を粉末状で用いても同様な効果を得ることができるものである。

【0017】図1は、本願発明に関わる水を光分解する酸化膜の拡大断面図である。酸化膜1は酸化イリジウム

担持酸化チタン微粒子2と、バインダ3とを混合してなる光触媒含有塗料を基材4の表面にコーティングすることにより形成されている。又、図2は、本願発明に関わる別の水を光分解する酸化膜の模式的な拡大断面図である。酸化膜2は酸化チタン薄膜5が基材4の表面にコーティングされ、酸化チタン薄膜5の表面に酸化イリジウム6が形成されている。尚、基材4としては、ガラス、金属、セラミックス、プラスチック等からなる繊維製品や、これらの材料を加工した板状、管状の成形品を好適に使用できる。

【0018】酸化イリジウム担持酸化チタンの結晶構造はルチル型が適しているが、アナターゼ型でもよい。

【0019】次に、上述により構成された水の酸化膜の作成方法を説明する。まず、酸化膜1の場合は、粒径100nm以下の酸化イリジウム担持酸化チタン粉末と、バインダとを混合して光触媒塗料を調整する。尚、光触媒の配合割合はバインダに対して、20～60重量%程度とするのが好ましい。そして、この光触媒含有塗料をガラス、金属、セラミックス、プラスチック等からなる繊維製品や、これらの材料を加工した板状、棒状、管状の成形品である基材4に塗布後、焼成して成膜する。塗布方法としては、スプレーコーティング、ディップコーティング、刷毛塗り、ロールコーティング、スピンコーティング等が挙げられる。又、焼成条件として、焼成時間は20分から2時間程度とし、焼成温度は空気中において100から400℃の温度とする。但し、プラスチック製の基材を用いる場合、コロコート社製のシリカバインダのように常温～70℃で乾燥可能な無機バインダを基材表面に塗布乾燥することにより、プライマー層を形成後、その上に前記光触媒含有塗料をコーティングする。これにより、光触媒が直接基材に触れなくなり、光触媒の活性による基材の分解を防止することが可能となる。

【0020】次に、酸化膜2の場合、ガラス、金属、セラミックス、プラスチック等からなる繊維製品や、これらの材料を加工した板状、棒状、管状の成形品である基材4に酸化チタン薄膜5を形成する。酸化チタン薄膜5はゾル液や酸化チタン前駆体を塗布後、焼成して成膜する。塗布方法としては、スプレーコーティング、ディップコーティング、刷毛塗り、ロールコーティング、スピンコーティング等が挙げられる。又、CVD法、スパッタ法、ゾルゲル法、蒸着法などによっても成膜できる。

【0021】酸化イリジウム6の担持方法は、塩化イリジウムを水に分散し、塗布焼成することにより、酸化イリジウム6を担持する。又、ヘキサクロロイリジウム酸(H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>)水溶液やヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム(Na<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>)水溶液に酸化チタンを加え、湯浴場で均一になるように蒸発乾固及び水添加の操作を繰り返し、その後焼成し酸化を行う。焼成温度は5

00℃から700℃が好ましい。

【0022】以上のように基材4表面に酸化チタン粉末含有膜や酸化チタン薄膜を基材表面にコーティングするが、この基材の材質、形状、構造は成膜可能なものであれば特に限定されるものではなく、用途に応じて様々なものを用いることができる。又、成膜方法も膜を形成する方法であれば上記以外の方法でも良い。

【0023】以下に、酸化膜2に基づいて、実施例により本願発明を更に詳細に説明するが、本願発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

(実施例) 以下の方法で作成した各試料を、純水40mlの入ったセルに配置し、光照射した。このときの、溶存酸素量の変化を測定した。図3には試料1cm<sup>2</sup>当たりの溶存酸素量の最大増加量を示している。

(a) 酸化イリジウム担持酸化チタン(アナターゼ型)と酸化シリカが1対1となるように、酸化イリジウム担持酸化チタンとシリカバインダを混合し、スプレーにより5×5cm<sup>2</sup>アルミ基板上に塗布した。これを、200℃にて乾燥し、固定した。(試料A)

(b) 酸化チタン薄膜の形成  
5×5cm<sup>2</sup>の日本電気硝子製ネオセラムN-11基板上に、光触媒研究所製酸化チタンゾルPSA-01をディップ方法により塗布した。この試料を500℃で1時間焼成することによりアナターゼ型酸化チタン膜(試料B)を形成した。このときの昇温速度は10℃/min.とした。

【0024】作成した酸化チタン膜(試料B)上に、ディップ方法により塩化イリジウム(IrCl<sub>3</sub>)水溶液を塗布・焼成することにより、酸化イリジウム(IrO<sub>2</sub>)を担持した。焼成温度は490℃とした。これを試料Cとする。

【0025】試料Aと試料Cを比較すると、バインダを用いたときより、酸化チタンのみの膜の方が酸素増加量が多く、活性が高いことが分かる。これは、酸化チタン膜の露出面積が大きいためと考えられる。

【0026】試料Bと試料Cを比較することにより、酸化イリジウムを担持すると水分解効率が向上していることが分かる。これは、酸化イリジウムが助触媒として働いているためであると考えられる。

【0027】又、PSA-01を700℃で焼成し、ルチル型酸化チタン膜を作成し、酸化イリジウムを680℃で担持した膜を試料Dとする。

【0028】試料Cと試料Dを比較することにより、ルチル型の方が水分解効率が低いことが分かる。これは、ルチル型の方が結晶性が高く、金属や金属酸化物担持に

よる電荷分離が起こり易くなるからである。

(c) 金属基板

基板をTi基板とし、(b)と同様にPSA-01をディップ法により塗布し、700℃で焼成することにより、得られた試料をEとする。

【0029】試料Dと試料Eを比較することにより、基板をTi基板にすると水分解効率が向上することが分かる。基板を金属にすることにより、電荷分離がし易くなり、また電子が放出されやすくなるからであり、酸化チタン内で励起した電子が基板側へ、正孔が酸化イリジウム側へ分離する。更に、Ti基板上に白金膜を形成する(試料F)とその効果は向上する。これは、金属の中でも白金が電子をひきつけ易い性質を持っているからである。

(d) 酸化イリジウムの担持量

酸化イリジウムの担持量を、酸化チタン表面積1cm<sup>2</sup>当たり0.02以上から0.2μmol以下の割合で担持量を変化させた結果を図4に示す。

【0030】図4より、酸化チタン1cm<sup>2</sup>上に0.05~0.1μmolの酸化イリジウムを担持したときに最も効果が現れていることが分かる。

【0031】

【発明の効果】本願発明によると、酸化イリジウムが助触媒として作用するので、水の光分解効率が向上する。

【0032】更に、酸化イリジウムに対する光触媒粉末の基板上への固定バインダをアルミナ等の無機物とすることにより、光触媒により分解されることがないので水の酸化効率の低下やバインダの劣化を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明に関わる水を光分解する酸化膜の拡大断面図である。

【図2】本願発明に関わる別の水を光分解する酸化膜の拡大断面図である。

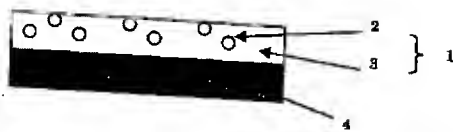
【図3】試料1cm<sup>2</sup>当たりの溶存酸素量の最大増加量を示すテーブルである。

【図4】酸化チタン膜に対する酸化ルテニウム担持量と溶存酸素最大増加量の関係を示すテーブルである。

【符号の説明】

- |   |                |
|---|----------------|
| 1 | 酸化膜            |
| 2 | 酸化イリジウム担持酸化微粒子 |
| 3 | バインダ           |
| 4 | 基材             |
| 5 | 酸化チタン薄膜        |
| 6 | 酸化イリジウム        |

【図1】



【図2】



【図3】

| 試料 | 基板           | 酸化チタン                             | 酸化イリジウム          | 試料 1 cm <sup>2</sup> 辺りの溶<br>存酸素最大増加量<br>mg/l/cm <sup>2</sup> |
|----|--------------|-----------------------------------|------------------|---|
| A  | ネオセラム<br>N11 | アナターゼ<br>+ バインダー-SiO <sub>2</sub> | IrO <sub>2</sub> | 0.01  |
| B  | ネオセラム<br>N11 | アナターゼ                             |                  | 0.008   |
| C  | ネオセラム<br>N11 | アナターゼ                             | IrO <sub>2</sub> | 0.03  |
| D  | ネオセラム<br>N11 | ルチル                               | IrO <sub>2</sub> | 0.06  |
| E  | Ti           | ルチル                               | IrO <sub>2</sub> | 0.11  |
| F  | Ti/Pt        | ルチル                               | IrO <sub>2</sub> | 0.15.   |

【図4】

| IrO <sub>2</sub><br>(μmol/cm <sup>2</sup> ) |                           | 試料 1 cm <sup>2</sup> 辺りの溶存酸<br>素最大増加量<br>mg/l/cm <sup>2</sup> |
|---|---------------------------|---|
| 0.02  | ネオセラム N11 基板<br>ルチル型酸化チタン | 0.4   |
| 0.05  | ネオセラム N11 基板<br>ルチル型酸化チタン | 0.6   |
| 0.1   | ネオセラム N11 基板<br>ルチル型酸化チタン | 0.6   |
| 0.2   | ネオセラム N11 基板<br>ルチル型酸化チタン | 0.5   |

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 01 B 3/04

13/02

識別記号

F I

C 01 B 3/04

13/02

テマコード (参考)

R

B

(72)発明者 野島 秀雄

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内

Fターム(参考) 4G042 BA08 BB04

4G069 AA01 AA04 AA08 AA09 BA04A  
BA04B BA04C BA17 BA48A  
BA48C BB08C BC16B BC16C  
BC74A BC74B BC74C BC75A  
BC75B BC75C CC33 DA06  
EA11 FA02 FA04 FB23 FB24  
FB34